

METHOD FOR PRODUCING ANTI-CORROSION FILM

Publication number: JP5010625 (B)

Publication date: 1975-04-23

Application number: JP4662619

Application date: 1971-08-19

Inventor(s): FUJITANI SHIGEO

Applicant(s): NIPPON UNICAR COMPANY LIMITED

Scope of claims of JP5010625 (B)

1. A method for producing a polyolefin-based anti-corrosion film, comprising:

surface-treating a polyolefin-based film by corona discharge, flame or a chemical agent and the like to give a wetting tension of 35 to 50 dyne/cm to a surface of the film, and thereafter

applying to the film, immersing the film in, or infiltrating the film into, a solution of a vapor phase corrosion inhibitor in a mixed solvent of one or at least two alcohol(s) each having a melting point not higher than 30°C and a boiling point not lower than 60°C, and one or at least two aromatic substance(s) each having a melting point not higher than 10°C and a boiling point not lower than 60°C, or a mixed solvent obtained by further mixing one or at least two ketone(s) each having a melting point not higher than -50°C and a boiling point not lower than 55°C to the former mixed solvent.

⑤ Int. Cl.²
B 05 D 5/00
B 05 D 7/02
B 05 D 7/24

⑥ 日本分類
25(5)K 111-1
25(5)K 111

⑦ 日本国特許庁

⑧ 特許出願公告

昭50-10625

特許公報

⑨ 公告 昭和50年(1975)4月23日

序内整理番号 6845-47

発明の数 1

(全4頁)

1

⑩ 防錆フィルムの製法

⑪ 特願 昭46-62619
⑫ 出願 昭46(1971)8月19日
公開 昭48-28570
⑬ 昭48(1973)4月16日

⑭ 著者 藤谷茂男
横浜市戸塚区戸塚町2888若葉
寮内
⑮ 出願人 日本ユニカー株式会社
東京都千代田区大手町2の6
⑯ 代理人 井理士 倉内弘

⑰ 特許請求の範囲

1 ポリオレフィン系防錆フィルムを製造する方
法において、ポリオレフィン系フィルムをコロナ
放電、焰、化学薬品等で表面処理を行つて該フィ
ルム表面のねれ張力を35~50dyne/cmとした
後、融点30℃以下、沸点60℃以上のアルコー
ル類の一種または二種以上と、融点10℃以下、
沸点60℃以上の芳香族類の一種または二種以上
との混合溶剤、あるいは該混合溶剤に更に融点
-50℃以下、沸点55℃以上のケトン類の一種
または二種以上を混ぜた混合溶剤中の気化性防錆
剤の溶液を該フィルムに塗布、浸漬または浸透す
ることを特徴とする防錆フィルムの製法。

発明の詳細な説明

本発明は気化性防錆性を有するポリオレフィン
フィルムの製法に関するものである。

從来より金属製品の防錆法としては、直鍍金属
面を防錆剤または塗料等で被覆する方法と、間接的
に気化性防錆紙またはフィルム等によつて被覆
する方法がある。

本発明は気化性防錆紙に代る気化性防錆性フィ
ルムの製法に関するものである。気化性防錆紙は
紙に気化性防錆剤を塗布又は含浸させたものであ
るが、包装が気密でない場合には効果の持続時間

が短く、特に空気の流速に敏感な影響をうけ、防
錆剤が拘離したり飛散するおそれがあり、又湿度
の影響をうけやすい。従つて気化性防錆紙で包裝
した場合は、その上により気密に且つ防湿するた
めに他の防護材料で包裝しないと充分なる防湿効
果を上げることが出来ない。

ポリオレフィン系フィルム、例えばポリエチレ
ンフィルムは優れた耐水性耐薬品性を有し、強靭
で可撓性があり、電気的性質がよく加工性が優れ
ている上に非常に安価に入手できるので、各種包
装資材として多量に用いられている。本発明はこ
の優れた性質を有するポリオレフィン系フィルム
に気化性防錆剤を塗布、浸漬または浸透させると
により防錆と防湿を兼ねそなえた防錆ポリオレ
フィン系フィルムを提供し得るとの知見に基くも
のである。

本発明によればポリオレフィン系防錆フィルム
を製造する方法において、ポリオレフィン系フィ
ルムをコロナ放電、焰、化学薬品等で表面処理を
行つて該フィルム表面のねれ張力を35~50
dyne/cmとした後、該フィルムに、融点が30℃
以下、沸点60℃以上のアルコール類の一種または
二種以上と、融点が10℃以下、沸点が60℃
以上の芳香族類の一種または二種以上との混合
溶剤、あるいは該混合溶剤に更に融点-50℃以
下、沸点55℃以上のケトン類の一種または二種
以上を混ぜた均一混合溶剤中の気化性防錆剤の溶
液を塗布、浸漬または浸透することを特徴とする
ものである。

ポリオレフィン系フィルムに対して表面処理を
行つて該フィルムに防錆剤を塗布または浸漬せる
事は公知である(例えは特公昭39-20919
号)。しかし本発明者等は作業性(塗布状態、接
着性、乾燥性)の向上を計ると共に防錆効果を一
段と向上させることを目的として研究を重ねた結果
前記混合溶剤を使用することによって相乗的な
効果が得られることを見出した。即ち表面処理し

2

10 でいる上に非常に安価に入手できるので、各種包
装資材として多量に用いられている。本発明はこ
の優れた性質を有するポリオレフィン系フィルム
に気化性防錆剤を塗布、浸漬または浸透させると
により防錆と防湿を兼ねそなえた防錆ポリオレ
フィン系フィルムを提供し得るとの知見に基くも
のである。

本発明によればポリオレフィン系防錆フィルム
を製造する方法において、ポリオレフィン系フィ
ルムをコロナ放電、焰、化学薬品等で表面処理を
行つて該フィルム表面のねれ張力を35~50
dyne/cmとした後、該フィルムに、融点が30℃
以下、沸点60℃以上のアルコール類の一種または
二種以上と、融点が10℃以下、沸点が60℃
以上の芳香族類の一種または二種以上との混合
溶剤、あるいは該混合溶剤に更に融点-50℃以
下、沸点55℃以上のケトン類の一種または二種
以上を混ぜた均一混合溶剤中の気化性防錆剤の溶
液を塗布、浸漬または浸透することを特徴とする
ものである。

ポリオレフィン系フィルムに対して表面処理を
行つて該フィルムに防錆剤を塗布または浸漬せる
事は公知である(例えは特公昭39-20919
号)。しかし本発明者等は作業性(塗布状態、接
着性、乾燥性)の向上を計ると共に防錆効果を一
段と向上させることを目的として研究を重ねた結果
前記混合溶剤を使用することによって相乗的な
効果が得られることを見出した。即ち表面処理し

たフィルムでも單一溶剤を用いた浴液で塗布、浸漬および浸透を行つた場合、あるいは前記混合溶剤を使用した浴液で塗布、浸漬および浸透を行つても未処理のフィルムの場合には何れも満足すべき結果は得られず、所定の表面処理を施したフィルムを使用し、且つ所定の混合溶剤を用いた防錆浴液を塗布、浸漬および浸透することによつて初めて満足すべき結果が得られたのである。

本発明によるポリオレフインとはポリエチレン、ポリプロピレン、およびエチレンと共重合可能で¹⁰且つフィルム成形可能なオレフイン系モノマーおよびビニルモノマーを含む共重合体を含むものである。

本発明によるフィルムの表面処理とは、コロナ放電、焰、化学薬品等でフィルム表面を物理的化して活性化せしめることを云い、表面処理の程度は、フィルム表面のねれ張力によって測定した(ASTM-D 2578)表面処理を行わないポリオレフインフィルムのねれ張力は $3.0 \sim 3.2$ dyne/cmである。表面処理によつてねれ張力は大きくなる。処理の程度が低いと接着性が弱く、乾燥性、塗布状態が不良である。又処理の程度が高いと接着性、乾燥性、塗布状態等どれも良好であるが、プロツキシングし易くなるので好ましくなく、ねれ張力が $3.5 \sim 5.0$ dyne/cmの範囲が好ましい。²⁵ ねれ張力が上記範囲になるようにするには処理方法によつて異なるものであるが、コロナ放電処理では処理電力 $3 \sim 10$ watt/m, of width/mpm(Lepel社製高周波ゼネレーター使用)。焰処理では例えば都市ガスを使用した場合、ガスと空気の混合比率は $2.7 : 1 \sim 3.2 : 1$ が好ましく、フィルムの処理速度 $5 \sim 30$ m/min、化学薬品による処理では重クロム酸ソーダ、水、濃硫酸の混合重量比、例えば $7.5 / 1.20 / 1.500$ 等が用いられ、この混合浴液に約 $10 \sim 20$ 分間浸漬することによつて、所定のねれ張力の値のものを得ることができる。

本発明による気化性防錆剤とは、従来の如く金属に直接塗布してその表面に塗膜を形成せしめて金属を腐蝕から保護するものとは異り、ナフタリンの如く、昇華して密閉空間中に充満せしめ、次いで金属表面に吸着皮膜を形成し、防錆効果を發揮するものである。防錆効果を発揮する物質としてはアミン類の亜硝酸塩、アミン類のカルボン酸

塩、アミン類のカルボン酸エステル等が有効で、これらの化合物およびこれらの混合物が使用可能である。より具体的なものとして例えれば次のものが使用できる。

⁵ ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライド、ジイソプロピルアミンナイトライド、シクロヘキシルアミンカーポネット、モノエタノールアミンベンゾエート、ジシクロヘキシルアミンカブリレート、ベンゾトリアゾール、ジシクロヘキシルアミン、2-ヒドロキシルアンモニウムベンゾエート、メルカブトベンゾチアゾール

ポリオレフインフィルムの表面を活性化し該フィルムにある種の2種以上の溶剤を均一に混合してそれに防錆剤を溶解せしめた浴液を塗布すると防錆剤のポリオレフインフィルムへの接着性が非常に良好となり又、乾燥が早く均一に塗布することが出来、該方法で塗布された防錆ポリオレフイン系フィルムは、防錆効果とポリオレフイン系フィルムの優れた包装適性を兼ね備えたフィルムができる事を発見し検討を重ねた結果本発明を完成したものである。

本説明の重要な要素である防錆剤の溶剤として、前述したアルコール類の一種または二種以上および芳香族類の一種または二種以上の混合溶剤あるいはこの混合溶剤に更にケトン類の一種または二種以上を混ぜた均一混合溶剤が使用される。アルコール類は例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、t-ブチルアルコール、ジアセトンアルコール等の使用が可能であり、芳香族類は例えばベンゼン、トルエン、キシリレン等の使用が可能であり、ケトン類は例えばアセトンメチルエチルケトン、メチルイソブチルケン等の使用が可能である。これらの溶剤の混合比は使用する防錆剤の種類および塗布するポリオレフインフィルムの種類ならびにフィルムの活性化の程度によつて異なるが、アルコール類/芳香族類(重量比)は、 $1.0 / 9.0 \sim 9.0 / 1.0$ 好ましくは $2.0 / 8.0 \sim 8.0 / 2.0$ であり、アルコール類/芳香族類/ケトン類(重量比)は $4.0 / 2.0 / 1.0 \sim 2.0 / 7.0 / 2.0$ が好ましい。防錆剤を含有した混合溶剤溶液の濃度は、防錆剤の種類及び混合溶剤の種類によつて異なるが、通常 $0.1 \sim 1.5$ 質量%のものが使用可能である。

又塗布方法としては最も簡単な刷毛塗りあるいは

は連続的に行うロールコーティング、グラビヤコートティング等があり、何れの方法も使用することができる。

次に本発明により明瞭にするため実施例を記載するがこれによつて本発明を限定しようとするものではない。

尚、実施例中、表面処理の程度を示すねれ張力はASTM-D2578により測定し、接着性はマスキングテープにより剥離試験を行い、70～100%剥離した場合を1、10～20%剥離し10%の場合を3、剥離がない場合を5とした5点評価※

※法によつて評価し、乾燥性の評価は常温で0～10秒で乾燥した場合を「非常に速い」、11～60秒のとき「速い」、61～180秒のとき「遅い」、180秒以上を「非常に遅い」とした。

表面処理は、コロナ放電処理によつた。

又、防錆剤としては三菱江戸川化学株製品ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライドを使用し、防錆剤溶液をポリオレフインフィルムに刷毛塗りした。

実施例 1～5

実験例	フィルム	表面処理 dyne/cm ²	防錆剤 添加量 (重量%)	溶 剂	塗布状態	接着性	乾燥性
参考例 1	ポリエチレン 厚さ0.05mm	なし	1	メチルアルコール	塗布直後は良好だが時間が経過するとはじかれる	1	非常に遅い
参考例 2	#	40	#	#	#	3	#
参考例 3	#	なし	#	ベンゼン	ある程度均一に塗れるがフィルムが膨潤する	1	速い
参考例 4	#	40	#	#	#	1	#
参考例 5	#	なし	#	(メチルアルコール65部 ベンゼン35部)	一部溶液が分散する	2	非常に遅い
実施例 1	#	40	#	#	均一に塗布できる	4	速い
実施例 2	ポリプロピレン 厚さ0.05mm	36	#	#	#	#	#
実施例 3	ポリエチレン 厚さ0.05mm	40	#	(メチルアルコール60部 ベンゼン30部 アセトン10部)	#	#	#
実施例 4	#	#	#	(エタノール ベンゼン 65部 35部)	#	#	#
実施例 5	#	#	#	(メタノール トルエン 65部 35部)	#	#	#

実施例 6～8

本実施例はポリエチレンフィルム(厚さ0.4mm)を使用しフィルムの表面処理の程度による塗布状態、接着性、乾燥性を示すものである。

実験例	表面処理 dyne/cm	防錆剤 添加量 (重量%)	溶 剤	塗布状態	7		8	
					接着性	乾燥性	接着性	乾燥性
参考例6	なし (3.5)	3	(メチルアルコール 6.5部 ベンゼン 3.5部)	塗布液が分散する	2	非常に遅い		
実施例6	3.5	3	#	やよい	3	速い		
# 7	4.0	3	#	均一に塗布される	4	非常に遅い		
# 8	5.0	3	#	#	5	#		
実施例 9～13				※レンジファイルムで、表面処理によつてねれ張力の値 が4.0 dyne/cmのものであり、防錆剤の1% (重量) 液を使用した。				
本実施例は溶剤の混合比を変えて、防錆剤の塗布状態、接着性、乾燥性を示したものである。使用したフィルムは0.05mmの厚さを有するポリエチ								

実験例	溶 剤	塗 布 状 態	接 着 性	乾 幹 性
参考例 7	メチルアルコール	塗布直後はよく塗れるが時間が経つと液が割れる	1	非常に遅い
実施例 9	ベンゼン	ある程度均一に塗れるがフィルムが堅固する	1	非常に速い
# 10	(メチルアルコール 9.0部 ベンゼン 1.0部)	やよい液がはじかれる	2	速い
# 11	(メチルアルコール 4.0部 ベンゼン 6.0部)	均一に塗布できる	4	非常に速い
# 12	(メチルアルコール 4.0部 ベンゼン 6.0部)	#	3	#
# 13	(メチルアルコール 1.0部 ベンゼン 9.0部)	#	2	#

実施例 14～15

本実施例は、実施例1、2で得た防錆ボリオレフインフィルムを使用し、圧延鋼板を用いて防錆効果を示したものである。実験は60℃、9.5% RHにて行い、防錆剤の塗布量は5g/m²である。³⁵

実験例	試 料	発錆までの時間 (時間)
参考例 8	ブランク	24>
# 9	防錆グラフト紙	約100
実施例 14	実施例1による防錆フィルム	約500
#	実施例2による防錆フィルム	#